

0714972-1

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Нуриева Евгения Михайловна

ВЗАИМОСВЯЗЬ И РОЛЬ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗАРЯДОВЫХ  
ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГИПСА И  
ГИДРАТАЦИИ ПРОДУКТОВ ЕГО ОТЖИГА

Специальность 04.00.20 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук



Казань - 2000

Работа выполнена на кафедре минералогии и петрографии геологического факультета Казанского государственного университета.

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,  
профессор А.И.Бахтин

Научный консультант: кандидат геолого-минералогических наук,  
доцент В.П.Морозов

Официальные оппоненты:

- доктор геолого-минералогических наук профессор Б.С.Горобец
- кандидат геолого-минералогических наук, доцент В.Г.Изотов

Ведущая организация: ЦНИИГеолнеруд (Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых)  
г.Казань

Защита состоится 16 марта 2000г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета К053.29.12 по присуждению ученой степени кандидата геолого-минералогических наук при Казанском государственном университете по адресу:

420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 4/5

Автореферат разослан 15 февраля 2000 г

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947826

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета

Ученый секретарь

Диссертационного Совета

кандидат геолого-минералогических наук, доцент

Хасанов Р.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За последние десятилетия возрос научный и практический интерес к сульфатам кальция в связи с расширением производства и применения в строительстве гипсовых вяжущих веществ и материалов на их основе. Исследования кристаллохимических особенностей, структуры и свойств минералов как самого сульфатно-кальциевого природного сырья, так и получаемых на его основе различных видов строительных материалов чрезвычайно важны для совершенствования технологии производства и повышения качества строительных материалов на основе сульфатов кальция. На территории республики Татарстан находится одно из крупнейших в СНГ месторождений гипса – Камско-Устьинское месторождение.

Цель и задачи исследований. Диссертационная работа посвящена детальному исследованию кристаллохимических особенностей гипса и ангидрита с целью изучения влияния структурных преобразований в системе гипс-ангидрит на поверхностные и объемные дефекты структуры нанокристаллов этих минералов и оценки их влияния на технологические свойства сырья и строительных материалов, изготавливаемых на их основе.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- развитие теоретических представлений о кристаллохимических особенностях гипса;
- изучение влияния структурных преобразований в системе гипс-ангидрит при отжиге от 200 до 1000°C на поверхностные свойства и объемные дефекты структуры минералов;
- изучение роли поверхностных активных центров ангидрита, минеральных и химических добавок в процессах гидратации и старения ангидрита и композиционного вяжущего на его основе.

Научная новизна работы :

- впервые обнаружена, зарегистрирована и интерпретирована “сине-голубая” фотолюминесценция природных гипсов при 77K;
- установлено наличие и определена природа поверхностных активных центров у минералов системы гипс-ангидрит;
- показано, что разработанная методика определения свойств поверхностных дефектов дает ценную информацию о реальной структуре минералов и изменении ее характе-

ристик (параметров) при температурных воздействиях и фазовых переходах;

- установлена взаимосвязь между динамикой изменения поверхностных активных центров и объемными рентгениндуцированными радиационными центрами в структурах сульфатов кальция, получаемых при отжиге гипса в диапазоне температур от 200 до 1000°C;
- установлена важная роль поверхностных активных центров минералов композиционного ангидритового вяжущего в процессах его гидратации и “старения”.

Практическое значение работы. Сформулированные в работе теоретические представления о механизме действия зарядовых центров минеральных компонент и различных минеральных и химических добавок на процесс гидратации и “старения” композиционного ангидритового вяжущего позволяют повысить его качество и технологические свойства.

На защиту выносятся:

1. Спектроскопическими методами на основе выявленной генетической связи структур гипса, бассанита и ангидрита установлена взаимозависимость поверхностных активных и объемных структурных центров в этих минералах.
2. Установлено, что структурно-фазовые преобразования в системе гипс-ангидрит при отжиге до 1000°, приводят в области температур фазовых переходов к образованию дефектов O<sup>•</sup>, миграция которых к поверхности зерен кристаллов обуславливает появление максимума хемо-сорбционных свойств соответствующих минеральных фаз, а образование дефектов O<sub>2</sub><sup>•</sup>, SO<sub>3</sub><sup>•</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, наоборот снижает концентрацию поверхностных активных центров и сорбционные свойства минералов сульфата кальция.
3. Поверхностные активные центры нанокристаллов ангидрита регулируют процессы гидратации и “старения” ангидрита и композиционного вяжущего на его основе. Концентрация поверхностных дефектов, определяющаяся реальной структурой поликристаллического агрегата ангидрита, определяет полноту и скорость его гидратации и может быть оптимизирована минеральными и химическими добавками.
4. Впервые обнаруженная “сине-голубая” фотолюминесценция природных гипсов при 77K, обусловлена наличием трех типов дырочных кислородных центров O<sup>•</sup> в структуре. Оранжевая фотолюминесценция отдельных точек и участков гипса связана с присутствием микровключений кальцита, в структуре которого люминесцируют ионы двухвалентного марганца, изоморфно заменяющие двухвалентный кальций.



**Методы исследования.** Кристаллохимические особенности структуры гипса изучались методами электронной люминесцентной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Люминесцентные исследования проводились в спектральной области 300-700 нм при 77 К на высокочувствительной установке с регистрацией сигнала в режиме счета фотонов. Регистрация спектров ЭПР проводилась на автоматизированном малогабаритном спектрометре X-диапазона с чувствительностью  $10^{-10}$  спин/Гаусс. Поверхностные свойства минералов изучались по изменениям оптических спектров поглощения водных растворов красителей до и после выдержки в них порошков минералов.

Использование совокупности методов ЭПР и оптической спектроскопии поглощения позволило выявить взаимосвязь поведения поверхностных активных центров и объемных дефектов нанокристаллов минералов. Примесный и фазовый состав исследуемых образцов контролировался рентгенодифрактометрическим методом. Также были проведены прочностные испытания композиционного ангидритового вяжущего в соответствии с ГОСТ 310.3-76 и определение степени гидратации гипсового камня по содержанию гидратной воды по ГОСТ 23789-79. Возраст исследованных образцов гипсового камня на основе ангидритового вяжущего составлял 28 суток.

**Объекты исследования.** Предметом исследований были образцы природного гипса Камско-Устьинского месторождения. Исследуемые образцы представляли собой макрокристаллы неокрашенного прозрачного “марьиного стекла”, белого селенита и белого зернистого гипса. Для экспериментов по изучению поверхностных активных центров минералов использовались порошковые образцы с размером зерен менее 30 мкм. Также изучались порошковые образцы известняка Альдермышского месторождения, доломита Матюшинского месторождения, кварцевого песка месторождения “Золотой остров”, цеолитсодержащая порода Татарско-Шатрашанского месторождения, оксида кальция, сульфата кальция С-3.

Всего в ходе выполнения работы было исследовано 2644 образца. Из них методом электронной люминесцентной спектроскопии было изучено 40 образцов, методом электронного парамагнитного резонанса – 40 образцов, методом сорбции органических красителей 1980 образцов, проведены прочностные испытания 600 образцов, изготовленных на основе композиционного ангидритового вяжущего.

**Достоверность работы** обосновывается использованием современной аппаратуры

и методов исследования, математической обработкой полученных экспериментальных данных и подтверждается совпадением результатов, получаемых различными экспериментальными методами (оптическая спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, кондуктометрия, рентгенофазовый анализ) и высокой воспроизводимостью результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на итоговых конференциях КГУ 1996, 1997, 1998, 1999 годов, на международных конференциях: «Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций», Белгород, 1995; «Современные проблемы строительного материаловедения», Казань, 1996; III Европейском Совещании по спектроскопическим методам в минералогии, Киев, 1996; «Закономерности эволюции земной коры», Санкт-Петербург, 1996; «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов», Новосибирск, 1997; «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов», Казань, 1997; на IX съезде Минералогического Общества при РАН, Санкт-Петербург, 1999; на конференции «Геология и современность» Казань, 1999.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 12 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка. Общий объем работы включает 127 страниц машинописного текста, 40 рисунков, 4 таблицы, список литературы содержит 157 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновывается актуальность работы, излагаются цели и задачи исследования, защищаемые положения, показана научная новизна и практическая значимость, приводятся общие сведения о диссертации.

В главе 1 “Минералогия сульфатов кальция и продуктов их преобразования в природных и техногенных процессах”, посвященной состоянию отечественных и зарубежных исследований по минералогии, кристаллохимии и генезису гипса, бассанита и ангидрита, приводится аналитический обзор научной литературы по рассматриваемым проблемам. Большой вклад в области изучения кристаллических структур гипса, басса-

нита и ангидрита внесли работы исследователей Хёне Э.(1962), Бушуева Н.Н.(1980), Кушнира С.В.(1983), Расцветаевой Р.К. и Пушаровского Д.Ю.(1989), Flörke O.W.(1952), Cheng G.C.H.(1963), Gay P.(1965), Hawthorne F.C. and Ferguson R.B.(1975), Kirfel A. and Will G.(1980), Pedersen B.F. and Semmingsen D.(1982), Lager G.A.(1984), Bezou C.(1990,1991,1995), Abriel W.(1983,1993) и др.

Анализ работ исследователей Köhler A. and Leitmeier H.(1934), Комовского Г.Ф. и Ложниковой О.Н.(1954), Тарашана А.Н.(1978), Горобца Б.С.(1981,1989), посвященных люминесцентному анализу минералов, показывает, что гипс относят либо к нелюминесцирующим минералам, либо к слаболюминесцирующим минералам, люминесценция которых предположительно может быть обусловлена примесными молекулярными центрами или молекулами воды, жестко связанными в кристаллической решетке минерала. В работе Тарашана А.Н.(1978) отмечается лишь слабая оранжевая фотолюминесценция гипса, отнесенная к ионам  $Mn^{2+}$ . Однако спектры люминесценции гипса в этих работах не приведены и не исследованы, поэтому интерпретация люминесценции гипса остается на уровне предположений и требует проведения дополнительных исследований.

Исследованиям структурных преобразований гипса в ангидрит при отжиге до  $1000^{\circ}C$ , проведенными различными методами: рентгеноструктурным анализом, дифференциально-термическим анализом (ДТА), ИК-спектроскопией, кондуктивной калориметрией, посвящены работы Белянкина Д.С.(1952), Берга Л.Г.(1969), Боброва Б.С.(1978), Бушуева Н.Н.(1980), Костылькова И.Г.(1982), Кушнира С.В.(1983), Palacios J.(1934), Sen Sudhir(1958), Mehta B.J.(1982), Lager G.A.(1984), Painis A.(1990), Paulik F.(1992) и др. Установлено, что в системе гипс-ангидрит возможно существование нескольких достаточно устойчивых фаз: гипс (дигидрат сульфата кальция – моноклинная сингония), бассанит (полугидрат сульфата кальция – моноклинная сингония с тригональной субструктурой),  $\gamma$ -ангидрит (сульфат кальция – гексгональная сингония), и ангидрит (сингония ромбическая). В работах Atoji M.(1958,1959), Hawthorne F.C. and Ferguson R.B.(1975), Lager G.A.(1984) обосновывается гипотеза о генетической связи кристаллических структур гипса, бассанита и ангидрита. Исследованиям радиационных центров в ангидрите и гипсе методом ЭПР посвящены работы Бершова Л.В.(1967,1969,1970), Самойловича М.И.(1969), Хасанова Р.А.(1971,1976,1980), Марфунина А.С.(1975), Ikeya M.(1993), Омура Т. and Ikeya M.(1995) и др.. В работах Алтыкиса М.Г.(1994,1995), Комохова П.Г.(1996,1997,1998) предпринимаются попытки охарактеризовать активные центры по-

верхности минералов, используемых для производства бетонов и гипсовых вяжущих веществ. Однако, в научной и научно-технической литературе вопросы зависимости характера поведения рентгениндуцированных объемных и поверхностных активных центров гипса при отжиге до  $1000^{\circ}\text{C}$  от структурных изменений в кристаллической решетке, и изучение взаимосвязи изменения концентраций объемных и поверхностных активных центров остаются недостаточно изученными, что вызывает необходимость проведения специальных исследований.

Исследованиям влияния модифицирующих химических добавок и минеральных добавок наполнителей на свойства и организацию структуры композиционных материалов на основе минеральных вяжущих веществ посвящены работы Будникова П.П.(1943), Логвиненко А.Т. и Савинкиной М.А.(1974), Брюкнера Х. и Дейлера Е.(1981), Велтаури Т.Х. и Ратинов В.Б.(1989). При рассмотрении процессов гидратации ангидритового вяжущего в присутствии минеральных и химических добавок установлена важная структурообразующая роль поверхностных зарядовых центров, появляющихся на поверхности зерен минералов в процессе их технологической обработки при получении композиционного ангидритового вяжущего. Но в этих работах нерешенным вопросом остается качественная и количественная характеристика поверхностных активных центров минералов композиционного ангидритового вяжущего. В числе нерешенных проблем находится и вопрос о влиянии поверхностных активных центров структуры минералов композиционного ангидритового вяжущего на физико-химические процессы «старения» вяжущих веществ при их длительном хранении в герметичных условиях. Под «старением» понимается сложный комплекс многофакторных процессов изменения структуры и свойств вяжущего.

В главе 2 Методы исследований природных и техногенных преобразований минералов гипс-ангидрит рассмотрены наиболее информативные современные методы исследования: люминесцентный анализ, изучение зарядовых центров поверхности минералов с помощью спектрофотометрического метода и сорбции органических красителей, электронный парамагнитный резонанс. Дается краткое описание метода рентгенофазового анализа, измерения проводимости растворов. Приводятся некоторые характеристики и способы пробоподготовки объектов исследования, перечислены приемы и методы, использованные в процессе изучения кристаллохимических особенностей гипса, исследовании влияния структурных преобразований в гипсе при его отжиге до  $1000^{\circ}\text{C}$

на поверхностные активные центры и внутренние дефекты, выявления роли поверхностных активных центров ангидрита, минеральных и химических добавок в процессах гидратации и «старения» композиционного ангидритового вяжущего.

В главе 3 Кристаллохимические особенности природных гипсов по данным люминесцентного анализа и электронного парамагнитного резонанса представлены результаты исследования образцов природного гипса Камско-Устьинского месторождения методом электронной люминесцентной спектроскопии.

При 77К наблюдалась сине-голубая и более слабая зеленовато-голубая фотолюминесценция, приуроченная преимущественно к прикраевым участкам зерен и волокон, ступенек роста, трещин спайности кристаллов гипса. В отдельных случаях дополнительно отмечалась слабая оранжевая фотолюминесценция отдельных точечных участков во внутренних частях зерен гипса.

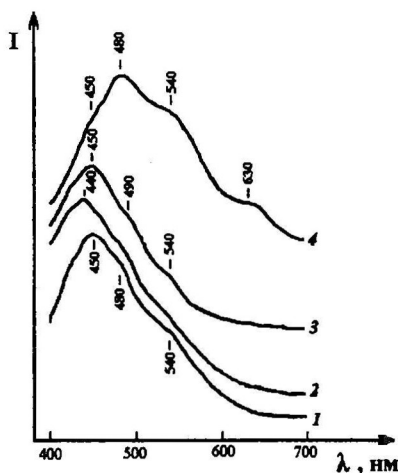


Рис.1 Спектры фотолюминесценции гипса

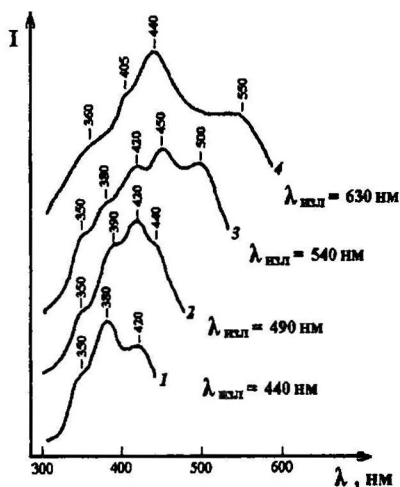


Рис.2 Спектры возбуждения фотолюминесценции гипса

Образцы гипса с сине-голубой люминесценцией по данным электронного парамагнитного резонанса и рентгенофазового анализа не содержали изоморфных примесей и включений иных минеральных фаз. В спектрах сине-голубой и зеленовато-голубой фотолюминесценции образцов гипса (рис.1) отмечается очень широкая и интенсивная полоса излучения с максимумом в области 440-450 нм. На длинноволновом крыле этой полосы присутствует волнообразный изгиб при 480-490 нм и слабая широкая ступенька

при 540 нм.

Были записаны также спектры возбуждения выявленных полос люминесценции (рис.2). В спектрах возбуждения полос люминесценции 440, 490, 540 нм обнаруживаются полосы поглощения при длинах волн 350, 380-390, 420, 440-450, 500 нм которые от спектра к спектру в зависимости от длины волны полосы излучения могут испытывать небольшие смещения в пределах 3-5 нм. В спектрах возбуждения при длине волны излучения 440 нм проявляется полоса поглощения, состоящая из трех компонент 350 нм, 380 нм, 420 нм. При длине волны излучения 490 нм в спектре возбуждения присутствует полоса поглощения, в которой проявляются компоненты 350 нм, 390 нм, 420 нм, 440 нм, а при длине волны излучения 540 нм – полоса поглощения с компонентами 350 нм, 380 нм, 420 нм, 450 нм, 500 нм.

Общая большая ширина (порядка  $5000-6000\text{ см}^{-1}$ ) полос люминесценции и полос ее возбуждения в спектрах гипса свидетельствует о том, что люминесценция гипса обязана центрам, электронная структура которых обусловлена внешними s и p электронами. Отсутствие при 77 К узких резонансных компонент в составе широких полос излучения и возбуждения, и даже их намеков на фоне широких полос, не позволяет связывать люминесценцию гипса с сорбцией органических молекул его поверхностью. В компонентах полос люминесценции и возбуждения не обнаруживаются и колебательные повторения, характерные для спектров молекулярных центров. Наличие четкой электронной (не колебательной) структуры спектров излучения и возбуждения и ее постоянство у различных образцов гипса (включая и спайные выколотки из внутренних частей монокристаллов “марьиного стекла”, вероятность нахождения в которых сорбированных примесей минимальна), не позволяет связывать люминесценцию гипса с какими-либо сорбированными поверхностью минерала центрами, более того, это постоянство свидетельствует о внутрикристаллическом положении люминесцирующих центров в минерале.

Важно отметить, что образцы гипса, подвергавшиеся при комнатной температуре радиационному воздействию рентгеновских лучей (Cu, 30kV, 15ma, время облучения 3 часа) не проявляли изменения характера спектров и интенсивности сигнала регистрируемой фотолюминесценции. Однако аналогичное рентгеновское облучение гипса в жидком азоте, хотя и не сопровождалось изменением структуры спектров фотолюминесценции и спектров ее возбуждения, но приводило к росту интенсивности полос в спектрах и распространению фотолюминесценции на весь объем образца, то есть люми-

несцировали не только прикраевые участки зерен и трещин спайности, но и внутренние части зерен гипса. Эти факты свидетельствуют о следующих двух важных аспектах:

- 1) центры люминесценции распределены по всему объему кристалла и являются структурными;
- 2) слабая термическая устойчивость центров говорит о том, что они имеют дырочную природу, причем уровень терма их основного состояния находится очень близко к валентной зоне, являясь акцепторным уровнем, расположенным над потолком валентной зоны. Вследствие этого эти центры действием тепловых колебаний легко “отжигаются” уже при комнатной температуре. При этом, в валентной зоне появляются дырки, которые мигрируют по валентной зоне в более дефектные прикраевые участки кристаллов гипса, где стабилизируются дефектами (типа дислокации). Очевидно, поэтому люминесцирующими оказываются прикраевые участки зерен и трещин спайности гипса.

Анализ состава и структуры гипса показывает, что наиболее благоприятными его ионами, способными захватывать дырки с образованием дырочных центров, являются ионы  $O^{2-}$ , которые, захватывая дырку из валентной зоны, превращаются в дырочные центры  $O^{\cdot}$ . Исследователями Бершовым Л.В.(1967,1969,1970), Самойловичем М.И.(1969), Хасановым Р.А.(1971,1976,1980), Марфуниным А.С.(1975), Икея М.(1993) методом ЭПР в структурах сульфатов кальция обнаружены ион-радикалы  $SO_4^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot}$ ,  $SO_2^{\cdot-}$ ,  $O^{\cdot}$  и др. Все эти центры роднит присутствие в них одновалентного кислорода, то есть кислорода с дыркой. Так как эта дырка даже в сложных ион-радикалах типа  $HO^{\cdot-}_m$  находится на молекулярной орбитали комплекса  $HO^{\cdot-}_m$ , состоящей в основном из π-несвязывающих орбиталей кислорода, то возникающий центр, по мнению Марфунина А.С.(1974), можно рассматривать как дырочный центр  $O^{\cdot}$ , а не как радикал  $HO^{\cdot-}_m$ . Анализ электронной структуры центра  $O^{\cdot}$  в локальном кристаллическом поле триклинной симметрии  $C_1$  показывает возможность проявления трех компонент в каждой из полос поглощения в спектре возбуждения и трех компонент в каждой из полос излучения в спектре люминесценции. Наличие же трех независимых полос излучения и возбуждения говорит о принадлежности их трем структурно разным дырочным центрам  $O^{\cdot}$ . Энергетическая структура этих центров позволяет связывать два из них с тетраэдром  $SO_4$ , а третий – с молекулами воды.

В спектрах тех образцов, в которых отмечалась оранжевая фотолюминесценция разрозненных точечных участков внутри кристаллов гипса, дополнительно присутство-

вала слабая широкая полоса излучения при 630 нм (кривая 4 на рис.1). Был записан спектр возбуждения полосы излучения 630 нм, в котором наблюдаются полосы поглощения 360 нм, 405 нм, 440 нм, 550 нм. В работе Тарашана А.Н.(1978) аналогичные спектральные характеристики приведены для  $Mn^{2+}$  в кальците. Были проведены исследования методом ЭПР описываемых образцов. Регистрируемый спектр ЭПР был представлен наложением близких по интенсивности изотропной и анизотропной компонент, с параметрами ЭПР совпадающими с аксиальным центром  $Mn^{2+}$  в кальците по данным Хасановой Н.М.(1991). Исследование методом рентгенофазового анализа подтвердило присутствие кальцита в данных образцах гипса. Следовательно, слабая полоса излучения при 630 нм в спектре люминесценции гипса связана с присутствием изоморфных ионов  $Mn^{2+}$  в кальците, находящимся в виде включений в “марьином стекле” или в виде микрокристаллов, закономерно сложенными с волокнами селенита в процессе роста.

#### Глава 4. Влияние структурных преобразований на поверхностные активные центры и внутренние дефекты в гипсе при его отжиге до 1000<sup>0</sup>С.

Проведенный сравнительный анализ структур гипса, бассанита,  $\gamma$ -ангидрита и природного ангидрита позволил в каждой из этих структур выделить структурный мотив – в форме неправильного “шестиугольника”, в вершинах и в центре которого находятся цепочки  $Ca-SO_4$ . Он претерпевает искажение по своим размерам и форме, но сохраняется во всех обсуждаемых структурах минералов, что подтверждает, по нашему мнению, генетическую связь структур различных модификаций сульфатов кальция и позволяет лучше видеть характер структурных преобразований при их дегидратации и гидратации.

Влияние указанных выше структурных преобразований на поверхностные активные центры изучалось путем сорбции молекул родамина и эозина разнотемпературными продуктами отжига гипса и фиксировалось динамикой изменения концентрации поверхностных заряженных центров.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о сорбции положительно заряженных молекул родамина на поверхности зерен сульфата кальция. Была построена зависимость концентрации отрицательно заряженных центров на поверхности сульфата кальция от температуры отжига сульфата кальция (рис.3).

Сорбция отрицательно заряженных молекул эозина в наших экспериментах не обнаружена.



В температурном интервале от 25 до 100°C отмечается слабый рост количества отрицательно заряженных центров. В этом температурном интервале происходит частичное удаление воды из гипса и образование бассанита. Перестройка структуры кристаллов сопровождается плавным нарастанием количества дефектов и уменьшением размеров блоков ОКР. Образование кристаллов с новой структурой бассанита приводит к снижению количества отрицательно заряженных центров при температуре 150°C.

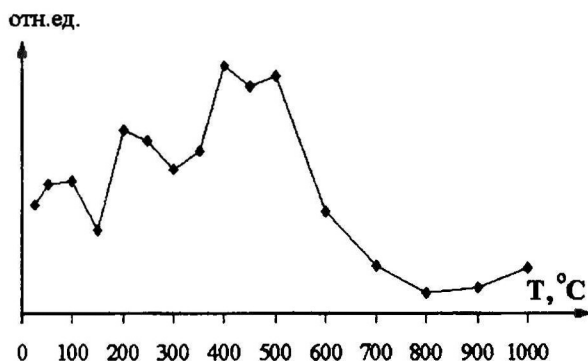


Рис.3 Зависимость концентрации поверхностных отрицательно заряженных центров нанокристаллов сульфатов кальция от температуры отжига.

При дальнейшем нагреве до 200°C происходит перестройка структуры бассанита в  $\gamma$ -ангидрит, сопровождающийся следующим максимумом концентрации поверхностных зарядовых центров. В температурном интервале от 200 до 300°C завершаются процессы полного перехода гипса в бассанит и затем в растворимый ангидрит. При этом уходят последние молекулы воды и появляется возможность релаксации упругих напряжений первого и второго рода, укрупнения размеров блоков, взаимного уничтожения дислокаций, и, как следствие, наблюдается снижение концентрации поверхностных заряженных центров.

При нагреве свыше 300°C возникают новые тепловые напряжения в кристаллической решетке, предшествующие фазовому переходу  $\gamma$ -ангидрит – ангидрит. Наблюдается рост концентрации поверхностных зарядовых центров. Температуре 400°C соответствует фазовый переход  $\gamma$ -ангидрит – ангидрит и максимум концентрации заряженных поверхностных центров. Дальнейшее нагревание приводит к уменьшению количества дефектов, релаксации упругих напряжений, укрупнению размеров блоков. Процесс про-

должается при нагреве до 500°C, когда формируется структура ромбического ангидрита и происходит полная гомогенизация структуры.

При нагреве выше 500°C начинаются процессы теплового укрупнения блоков, отжигания дислокаций, снижение концентрации поверхностных дефектов, и наблюдается плавное снижение концентрации поверхностных отрицательно заряженных центров.

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что структурные преобразования в системе гипс-ангидрит находят свое отражение в поверхностных свойствах минералов, а именно в изменении концентрации поверхностных активных центров. Структурно-фазовые перестройки вызывают образование различных дефектов, миграция которых к поверхности зерен кристаллов обуславливает появление температурных максимумов их концентрации и, соответственно, максимума хемосорбционных свойств, существенно влияющих на технологические свойства содержащих их материалов.

Параллельные исследования, проведенные методом ЭПР, свидетельствуют о том, что в образцах гипса Камско-Устьинского месторождения, отожженных в температурном интервале от 200 до 1000°C, после их облучения рентгеновскими лучами появляются объемные дефектные центры  $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$ ,  $PO_4^{2-\cdot}$  (рис.4).

Интенсивность сигнала ЭПР центров  $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$ ,  $PO_4^{2-\cdot}$  изменяется с изменением температуры отжига исходного природного гипса. Наиболее низкотемпературные максимумы увеличения интенсивности сигнала ЭПР радиационных парамагнитных центров  $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$  отмечаются в температурном интервале 200-250°C, который по данным ДТА (Берг Л.Г., 1969; Sen Sudhir, 1958; Painis A., 1990; Paulik F., 1992; Hydsonlamb D.L., 1996) и результатам рентгендифрактометрического анализа соответствует фазовому переходу первого рода, отвечающему переходу бассанита  $CaSO_4 \times 0.5H_2O$  в  $\gamma$ -ангидрит.

Следующий максимум интенсивности сигнала ЭПР объемных дефектных центров выделяется в температурном интервале отжига 350-400°C, в котором происходит следующий фазовый переход первого рода, отвечающий структурной перестройке из  $\gamma$ -ангидрита в ангидрит.

В температурном интервале от 500 до 700°C наблюдается общий спад интенсивности сигналов ЭПР рентгениндукцированных объемных дефектных центров  $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$ . Небольшой максимум при температурах 500-550°C объясняется фазовым переходом второго рода в структуре ангидрита.

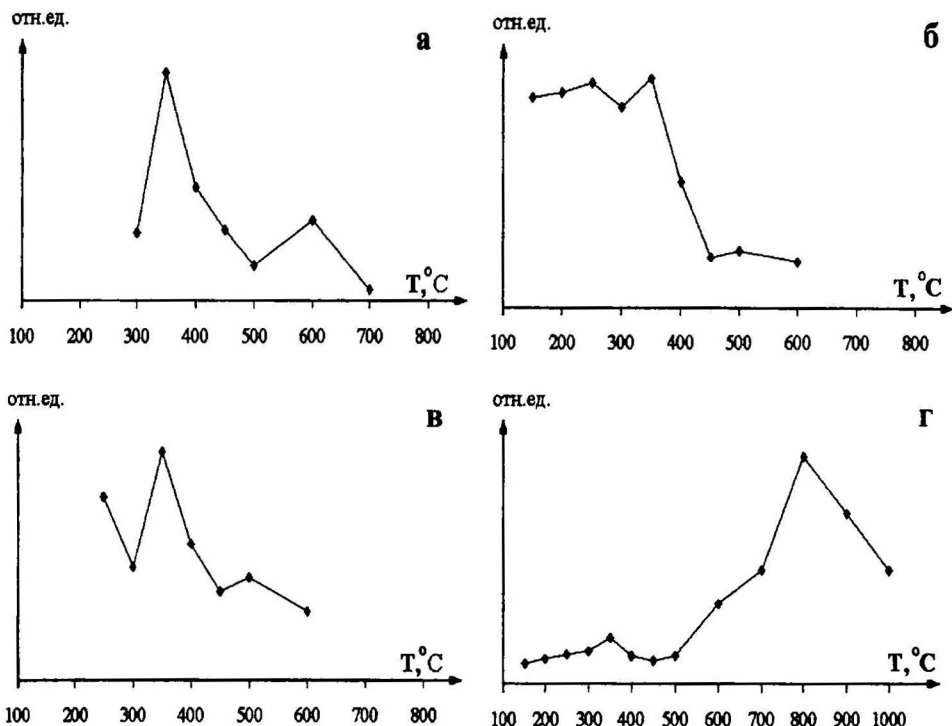


Рис.4 Изменение интенсивности сигнала ЭПР рентгениндуцированных центров O<sup>-</sup> (а), O<sub>2</sub><sup>-</sup> (б), SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (в), PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (г) от температуры отжига природного гипса.

При температурах 800-900 $^\circ\text{C}$  рентгениндуцированные объемные дефектные центры O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> исчезают и хорошо проявляет себя объемный дефектный центр PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Присутствие ион-радикала PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в ангидрите объясняется изоморфным замещением серы на фосфор по данным Хасанова Р.А.(1980).

В температурных интервалах, соответствующих фазовым переходам в системе бассанит –  $\gamma$ -ангидрит - ангидрит динамика изменения концентрации объемных дефектных центров O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и поверхностных зарядовых центров имеют схожий характер. Максимум концентрации объемных дефектных центров предшествует максимуму концентрации поверхностных зарядовых центров. В случае же объемного дефектного центра PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> наблюдается достаточно хорошо выраженная антикорреляция в изменениях концентраций объемных дефектов и поверхностных зарядовых центров.

Приведенные результаты, полученные методами ЭПР, дополняют представления о поведении рентгениндуцированных радиационных центров в ангидрите, и позволяют лучше представить динамику изменения электронно-дырочных центров при термическом преобразовании гипса в широком интервале температур и использовать их в целях повышения качества и свойств строительных материалов.

#### Глава 5. Роль поверхностных активных центров ангидрита в процессах гидратации и старения ангидрита в присутствии различных добавок.

При изучении ангидрита и минеральных добавок, входящих в состав композиционного ангидритового вяжущего, обнаружены поверхностные отрицательные и положительно заряженные центры. Ангидрит характеризуется самой низкой концентрацией поверхностных заряженных центров из всех компонентов композиции. Минеральные добавки-наполнители – кальцит, доломит и кварц по величине концентраций поверхностных заряженных центров близки, но превышают по этим показателям ангидрит. В случае композиций ангидритового вяжущего не наблюдается простого суммирования концентраций поверхностных зарядовых центров слагающих композит компонентов, что является следствием физико-химического взаимодействия между компонентами.

Ангидрит без добавок характеризуется невысокими показателями прочности и медленно гидратируется. В случае смеси ангидрита и минеральных добавок кальцита, доломита, кварцевого песка оптимальной дисперсности и в оптимальных количествах, по мере повышения кристаллохимического подобия к гипсу в ряду кварц-доломит-кальцит происходит увеличение степени гидратации ангидритового вяжущего и прочностных показателей гипсового камня на его основе. Полученные данные по изучению поверхностных активных центров ангидрита и минеральных добавок кальцита, доломита и кварца свидетельствуют о наличии поверхностных отрицательных и положительных зарядовых центров различной концентрации одного порядка. Эффективность введения добавок (по показателю прочности на сжатие образцов гипсового камня, изготовленных на основе композиционного ангидритового вяжущего) коррелирует с величиной концентрации поверхностных заряженных центров добавки. Структура агрегатов гипсового камня, образующаяся в результате твердения ангидрита с добавками карбонатов, более плотная и представляет собой микроконгломерат. По данным электронно-микроскопических исследований Алтыкиса М.Г.(1996), плотность нарастания кристаллов новообразованного гипса на карбонатной подложке выше, чем на кварце. Это связа-

но с тем, что у карбонатов обнаруживается большая по сравнению с кварцем концентрация поверхностных активных центров, являющихся центрами кристаллизации, что связано с кристаллохимическими особенностями карбонатов и кварца.

Ангидриты, гипсы, известняки и доломиты характеризуются схожими условиями минералообразования и кристаллохимической близостью структур. По данным ЭПР в структуре кальцита и доломита, изученных карбонатных добавок, присутствуют примесные катионные (Mn, Cr, Fe) и анионные ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ) дефекты, которые выявляются и в исходном гипсе. Набор и концентрация примесных дефектов в карбонатах отражают вариации кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий минералообразования. В образцах кварцевого песка зафиксирован сигнал ЭПР парамагнитного центра  $E_1'$ , представляющего собой вакансию кислорода в кремнекислородном тетраэдре поликристаллического кварца. Присутствие в карбонатных добавках примесных радикалов  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ , родственных ангидриту и гипсу, совместно с относительной близостью мотива Ca подрешетки в кальците, доломите к таковой в гипсе, повышает эффективность действия добавок известняка и доломита. Меньший эффект введения добавки кварцевого песка объясняется меньшей концентрацией поверхностных дефектов, иной природой структурных дефектов и большими различиями структурных мотивов кварца и гипса (как конечного продукта в гипсовом камне).

Исследование влияния поверхностных и структурных дефектов, появляющихся в минералах композиционного ангидритового вяжущего в технологическом процессе его изготовления на физико-химические процессы старения вяжущих при их длительном хранении в герметических условиях позволило установить следующее.

Снижение прочности ангидритового вяжущего при длительном хранении связано с процессом релаксации упругих напряжений структур нанокристаллов минералов, входящих в состав композита, проявляющееся в виде рекомбинации поверхностных зарядов различного знака и снижении поверхностного потенциала в целом.

Присутствие в составе композиционного ангидритового вяжущего суперпластификатора С-3 оказывает стабилизирующее влияние на процессы старения вяжущего, что объясняется блокировкой поверхностных зарядовых центров и их консервацией.

Поскольку старение является сложным многофакторным процессом учет при прогнозировании влияния длительного хранения на потерю прочности не только химических процессов, но и физико-химических, связанных с релаксацией упругих напряже-

ний структуры нанокристаллов минералов, позволяет повышать надежность и точность прогнозирования и в целом повышать качество строительных материалов и изделий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ структур гипса, бассанита,  $\gamma$ -ангидрита и природного ангидрита позволил в каждой из этих структур выделить структурный мотив – в форме шестигульника, в вершинах и в центре которого находятся цепочки  $\text{Ca-SO}_4$ . В ряду этих минеральных фаз он претерпевает искажение по своим размерам, но сохраняется во всех обсуждаемых структурах минералов, что подтверждает не только генетическую связь структур сульфатов кальция, но и объясняет динамику изменения их свойств в процессах техногенных воздействий.
2. Установлена взаимозависимость концентраций и поведения рентгениндуцированных объемных дефектных центров  $\text{O}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{SO}_3^\cdot$ ,  $\text{PO}_4^{2\cdot}$ , отрицательно заряженных центров поверхности микрокристаллов сульфата кальция, а также их зависимость от температуры обжига и связь с фазовыми переходами первого и второго рода в сульфате кальция.
3. Установлено, что структурные преобразования в системе гипс-ангидрит находят свое отражение в поверхностных свойствах минералов, а именно в закономерном изменении концентрации поверхностных активных центров.
4. Выявлена прямая взаимосвязь имеющихся в объеме кристаллов ангидрита радиационных дефектов  $\text{O}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{SO}_3^\cdot$ ,  $\text{PO}_4^{2\cdot}$  с поверхностными активными центрами ангидрита, заключающаяся в активизации отрицательно заряженных центров на поверхности нанокристаллов сульфата кальция.
5. Впервые обнаружена, зарегистрирована и интерпретирована “сине-голубая” фотолюминесценция природных гипсов при 77К, обязанная наличию трех типов дырочных кислородных центров  $\text{O}^\cdot$  в структуре кристаллов гипса. Отмеченная в ряде образцов оранжевая фотолюминесценция отдельных участков и точек связана с присутствием в гипсах микровключений кальцита, в структуре которого люминесцируют ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , изоморфно замещающие  $\text{Ca}^{2+}$ .
6. Выделено и прослежено по содержанию активных ионов в растворе три этапа преобразования ангидрита в гипс: на первом этапе ярко выражен процесс растворения

ангидрита, на втором этапе процесс гетерогенной (эпитаксиальной) кристаллизации гипса превалирует над растворением ангидрита, третий этап характеризуется стабилизацией процессов растворения ангидрита и гомогенной кристаллизации новообразованного гипса.

7. Увеличение температуры отжига ангидрита вызывает изменение его структурных характеристик, приводит к увеличению продолжительности и ослаблению интенсивности протекания процессов растворения ангидрита и кристаллизации новообразованного гипса.
8. Выявлена прямая корреляция между концентрацией поверхностных заряженных центров композиционного ангидритового вяжущего и прочностными показателями и степенью гидратации ангидрита.
9. Показано, что повышение прочности гипсового камня и степени гидратации ангидрита связано с наличием у минеральных добавок-наполнителей поверхностных отрицательно и положительно заряженных центров. Плотность нарастания кристаллов новообразованного гипса на подложках различных минеральных добавок-наполнителей возрастает в ряду кварц-доломит-кальцит. Это коррелирует с концентрацией поверхностных заряженных центров добавок и связано с большей кристаллохимической близостью карбонатов к ангидриту и гипсу, чем кварца к гипсу. Присутствие в структуре карбонатов примесей  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_2^{2-}$ , родственных ангидриту и гипсу, несомненно оказывает свое положительное влияние на процесс кристаллизации гипса и упрочнение гипсового камня.
10. Механизм действия добавок извести, суперпластификатора С-3, цеолитсодержащей породы отличается от действия минеральных добавок и носит электрохимический характер. Первые добавки отличаются высокой концентрацией поверхностных заряженных центров, которые способствуют увеличению контактов (сцеплению) в гипсовом камне, а существенное изменение pH среды при этом активизирует процесс преобразования ангидрита в гипс.
11. Выявлена положительная корреляция между концентрацией поверхностных заряженных центров композиционного ангидритового вяжущего и прочностными показателями, изготавливаемых из него изделий.
12. Снижение прочности ангидритового вяжущего при длительном хранении связывается с процессом релаксации упругих напряжений структур нанокристаллов минера-

лов, входящих в состав композита, проявляющимся в виде рекомбинации поверхностных зарядов и снижении поверхностного потенциала.

13. Присутствие в составе композиционного ангидритового вяжущего суперпластификатора С-3 оказывает стабилизирующее влияние на процессы старения вяжущего, вследствие блокировки и консервации поверхностных зарядовых центров.
14. Поскольку старение является сложным многофакторным процессом, учет при прогнозировании влияния длительного хранения на потерю прочности не только химических процессов, но и физико-химических, связанных с релаксацией упругих напряжений структуры нанокристаллов минералов, проявляющихся через концентрацию поверхностных заряженных центров, позволяет повышать надежность и точность прогнозирования. Развитие теоретических представлений о механизме старения композиционного ангидритового вяжущего на основе ангидрита позволяет прогнозировать эффективные стабилизаторы старения, которые резко увеличивают сроки хранения вяжущего, что имеет большое практическое значение.

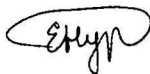
Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бахтин А.И., Королев Э.А., Морозов В.П., Нуриева Е.М., Алтыкис М.Г., Рахимов В.З., Халиуллин М.И. Механизмы гидратации ангидрита в присутствии водорастворимых солей // Современные проблемы строительного материаловедения. Часть 3 «Перспективные направления в теории и практике минеральных вяжущих веществ и минералов на их основе». - Казань: Изд-во Казанской государственной архитектурно-строительной академии, 1996. - С.58-60.
2. Бахтин А.И., Нуриева Е.М., Морозов В.П., Денисов И.Г. Влияние добавок солей на поверхностный заряд и гидратацию зерен ангидрита // Современные проблемы строительного материаловедения. Часть 3 «Перспективные направления в теории и практике минеральных вяжущих веществ и минералов на их основе». - Казань: Изд-во Казанской государственной архитектурно-строительной академии, 1996. - С.60-61.
3. Бахтин А.И., Нуриева Е.М., Низамутдинов Н.М., Денисов И.Г., Галеев А.А., Морозов В.П. Изучение методами ЭПР и оптической спектроскопии поверхностных свойств и механизма их измерения при отжиге ангидрита от 400 до 800°C // Тезисы



- докладов III Европейского Совещания по спектроскопическим методам в минералогии. - Киев: 1996. - С.187.
4. Бахтин А.И., Нуриева Е.М., Денисов И.Г., Морозов В.П. Фотолуминесценция природных гипсов // Тезисы докладов Международной конференции «Закономерности эволюции земной коры». - Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 1996. т.2 - С.227.
  5. Бахтин А.И., Денисов И.Г., Морозов В.П., Нуриева Е.М. Особенности гидратации ангидрита в присутствии водорастворимых солей по данным электролиза и рентгенографии // Тезисы докладов Международной конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов». - Новосибирск, 1997. -С.29.
  6. Нуриева Е.М., Морозов В.П., Бахтин А.И., Денисов И.Г. Динамика изменения сорбционных центров на поверхности зерен ангидрита в водных растворах различных солей // Тезисы докладов Международной конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций». – Белгород: БелГТАСМ «Крестьянское дело», 1995. - С.72-73.
  7. Нуриева Е.М., Низамутдинов Н.М., Денисов И.Г., Бахтин А.И., Галеев А.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных дефектов в ангидрите по данным ЭПР и оптической спектроскопии поглощения // Сборник тезисов Международной конференции «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов», - Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 1997. - С.120.
  8. Нуриева Е.М., Низамутдинов Н.М., Денисов И.Г., Бахтин А.И., Галеев А.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных дефектов в ангидрите по данным ЭПР и оптической спектроскопии поглощения // Сборник докладов Международной конференции «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов», - Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 1997. - С.216-221.
  9. Рахимов Р.З., Нуриева Е.М., Бахтин А.И., Денисов И.Г., Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И. О физико-химических процессах старения гипсового вяжущего на основе ангидрита ( $\text{CaSO}_4$  II) при длительном хранении // Вестник отделения строительных наук Российской Академии Архитектуры и строительных наук. Вып.2, - М.: 1998. - С.318-322.
  10. Нуриева Е.М., Бахтин А.И., Денисов И.Г., Галеев А.А., Алтыкис М.Г., Халиуллин

- М.И., Рахимов Р.З. О механизме влияния минеральных и химических добавок на процесс гидратации гипсового вяжущего на основе ангидрита ( $\text{CaSO}_4$  II) // Известия ВУЗов «Строительство». - 1999. - №1, - С.56-62.
11. Нуриева Е.М., Бахтин А.И., Денисов И.Г., Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З. Изучение поверхностных зарядовых центров композиционного ангидритового вяжущего // Тезисы докладов к IX съезду Минералогического Общества РАН. - Санкт-Петербург. – 1999. -С.288-289.
12. Нуриева Е.М., Бахтин А.И., Денисов И.Г. Изучение поверхностных активных центров композиционного ангидритового вяжущего // Тезисы докладов конференции «Геология и современность». – Казань. Изд-во Казанского государственного университета. –1999. -С.110.



Подписано в печать 25.01.2000 г.  
Усл. печ. л. 1,3. Тираж 100 экз.  
Отпечатано в издательском комплексе  
Управления международных связей КГУ

2-20